

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-281346

(43)Date of publication of application : 31.10.1997

(51)Int.Cl.

G02B 6/00
C08F290/06

(21)Application number : 08-093864

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 16.04.1996

(72)Inventor : OKUMI CHIKASUKE
KOJIMA HIROYUKI
MISHIMA TAKAYUKI
NONAKA TAKESHI

(54) PLASTIC CLAD OPTICAL FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plastic optical fiber which has excellent coupling efficiency with a light source and for which a crimp-type connector is easily used.

SOLUTION: This plastic optical fiber is produced by applying a UV-curing compsn. containing fluoro(meth)acrylate, urethane di(meth)acrylate containing fluorine atoms, a coupling agent and a photopolymn. initiator on a quartz core and hardening the compsn. to form a clad. The Young's modulus of the clad is specified to $\geq 10\text{kg/mm}^2$ and its refractive index for 589nm wavelength is between ≤ 1.390 and ≥ 1.370 .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

公開特許公報 (A)

(1) 出願公開番号

特開平9-281346

(43) 公開日 平成9年(1997)10月31日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 6/00	3 8 6		G 0 2 B 6/00	3 8 6
C 0 8 F 290/06	M R X		C 0 8 F 290/06	M R X

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-93864

(22) 出願日 平成8年(1996)4月16日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 奥見 慎祐

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 児嶋 啓之

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 三島 隆之

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 弁理士 上代 哲司 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチッククラッド光ファイバ

(57) 【要約】

【課題】 光源との結合率に優れ、かつ圧着式コネクタの適用が容易なプラスチック光ファイバを提供することを目的とする。

【解決手段】 フルオロ(メタ)アクリレート、フッ素原子を含むウレタンジ(メタ)アクリレート、カップリング剤および光重合開始剤を含む紫外線硬化性組成物を、石英コア上に被覆、硬化してなる硬化物をクラッドとするプラスチック光ファイバであって、クラッドのヤング率が10kg/mm²以上であり、かつ波長589nmにおける屈折率が1.390以下1.370以上のものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 石英または光学ガラスをコアとし、電離放射線硬化性組成物の硬化物をクラッドとするプラスチッククラッド光ファイバにおいて、クラッドのヤング率が 10 kg/mm^2 以上であり、かつ波長 589 nm における屈折率が 1.390 以下 1.370 以上であることを特徴とするプラスチッククラッドプラスチック光ファイバ。

【請求項2】 前記電離放射線硬化性組成物の硬化物がフルオロ（メタ）アクリレート、フッ素原子を含むウレタンジ（メタ）アクリレート、カップリング剤および光重合開始剤を含む組成物の硬化物であることを特徴とするプラスチッククラッド光ファイバ。

【請求項3】 前記電離放射線硬化性組成物の硬化物がフルオロ（メタ）アクリレート、フッ素原子を含むウレタンジ（メタ）アクリレート、フッ素原子を含むジ（メタ）アクリレート、カップリング剤および光重合開始剤を含む組成物の硬化物であることを特徴とするプラスチッククラッド光ファイバ。

【請求項4】 電離放射線硬化性組成物中のフッ素含有量が 54 重量%以上であることを特徴とする請求項2または3に記載のプラスチッククラッド光ファイバ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電離放射線硬化性組成物を硬化させてなる伸びが大きく低屈折率でかつ機械的強度に優れた硬化物をクラッドとするプラスチッククラッド光ファイバに関し、特に光源との結合効率に優れたかつ圧着式コネクタの適用が可能なプラスチッククラッド光ファイバに関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、プラスチッククラッド光ファイバのクラッド材としてシリコン樹脂が知られていた（特開昭58-30703号公報）。しかし、このクラッド材では機械的強度が不足し、そのため近年要求される圧着式コネクタ付けによる端末処理の簡易化に対応することができない。このような要求に応えるために、紫外線硬化型樹脂組成物を用いたクラッド材が提唱されている（例えば、特開昭62-250047号公報、特開平3-166206号公報、米国特許第4,707,076号）。これらの樹脂組成物は紫外線硬化による架橋構造をとるため機械的強度に優れており、これらをクラッド材として用いた光ファイバは圧着式コネクタを適用することができる。また、これらクラッド材を用いた光ファイバは生産性が高いという長所を有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかながら、これらの

樹脂組成物をクラッドとした光ファイバは、光源素子より発した光を取り込む効率、すなわち、結合効率が十分には大きくないという問題があった。本発明の目的は、伸びが大きく低屈折率であって機械的強度や耐熱性に優れた硬化物で、その硬化物は電離放射線硬化型組成物を硬化されたものをクラッドとするプラスチック光ファイバであって、光源との結合効率に優れ、かつ圧着式コネクタの適用が可能なプラスチッククラッド光ファイバを提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、石英または光学ガラスをコアとし、電離放射線硬化組成物の硬化物をクラッドとする光ファイバであって、クラッドのヤング率が 10 kg/mm^2 以上であり、かつ波長 589 nm における屈折率が 1.390 以下 1.370 以上であることを特徴とするプラスチッククラッド光ファイバである。本発明は、さらに上記電離放射線硬化組成物がフルオロ（メタ）アクリレートと、フッ素原子を含むウレタンジ（メタ）アクリレートと、カップリング剤と、光重合開始剤とを含むものであり、この硬化物をクラッドとするプラスチッククラッド光ファイバである。本発明は、さらに上記電離放射線硬化組成物がフルオロ（メタ）アクリレートと、フッ素原子を含むウレタンジ（メタ）アクリレートと、フッ素原子を含むジ（メタ）アクリレートと、カップリング剤と、光重合開始剤とを含むものであり、この硬化物をクラッドとするプラスチッククラッド光ファイバである。

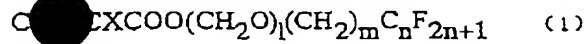
【0005】

【発明の実施の形態】光ファイバに圧着コネクタを適用する場合、クラッドのヤング率が大きいことが必要である。具体的には、ヤング率が 10 kg/mm^2 以上であることが必要である。さらに 20 kg/mm^2 以上の場合特に望ましい。一方、光源との結合効率を大きくするために、クラッドの屈折率がコアに比べて小さいことが必要であるが、本発明においては波長 589 nm における屈折率が 1.390 以下 1.370 以上であることが本願発明の効果を奏する範囲である。

【0006】本発明において、クラッドのヤング率が 10 kg/mm^2 以上であり、かつ波長 589 nm における屈折率が 1.390 以下 1.370 以上であることを同時に満たす樹脂組成物を実現するためは、組成物に含まれる成分がフッ素原子を多く含みかつ硬化後のヤング率が大きい化合物であることが望ましい。このような化合物として、下記の式（1）

【0007】

【化1】

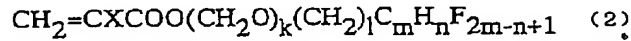


[式中Xは水素またはメチル基、lは0または1、
mは1または2、nは6~12の整数をあらわす。]

【0008】または式(2)

【化2】

【0009】



[式中Xは水素またはメチル基、kは0または1、
lは1または2、mは6~12の整数、nは1~12の
整数をあらわす。]

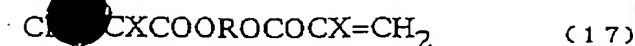
【0010】により示されるフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートが挙げられる。具体的には、下記の化合物が挙げられる。

- $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ (3)
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ (4)
- $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ (5)
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ (6)
- $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$ (7)
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$ (8)
- $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ (9)
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ (10)
- $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{---O---CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ (11)
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{---O---CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ (12)
- $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ (13)
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ (14)
- $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{---O---CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ (15)
- $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{---O---CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_2\text{H}$ (16)

【0011】また、高温でのヤング率の低下を防止するために、架橋剤として働く、フッ素原子を含む(メタ)アクリレートを含んでもよい。このようなジアクリレートとして、例えば、一般式(17)で表される化合物がある。

【0012】

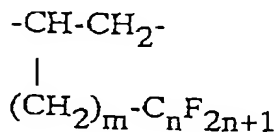
【化3】



[式中Xは水素またはメチル基、

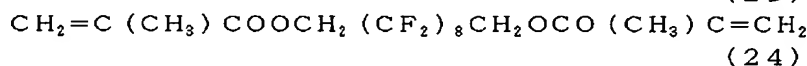
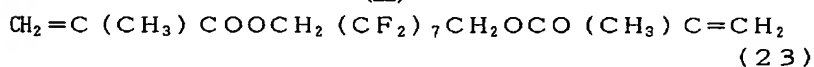
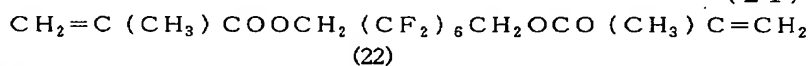
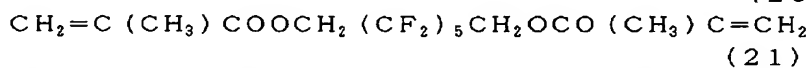
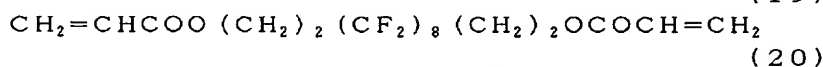
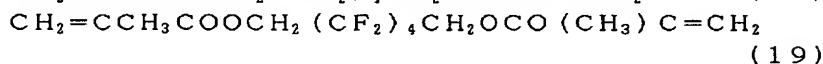
Rは $-(\text{CH}_2)_m-(\text{CF}_2)_n-(\text{CH}_2)_m-$ mは1または2、

nは2~7の整数をあらわす。または



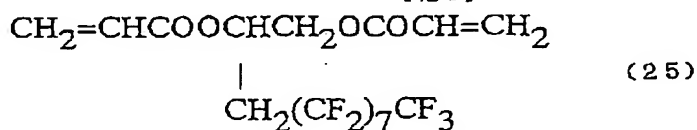
mは1または2、nは6~10の整数をあらわす。]

【0013】具体的に例えば、下記の化合物を用いることができる。



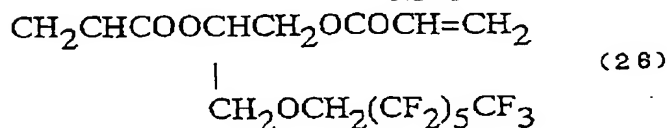
【0014】

【化4】



【0015】

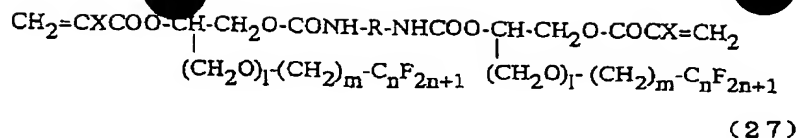
【化5】



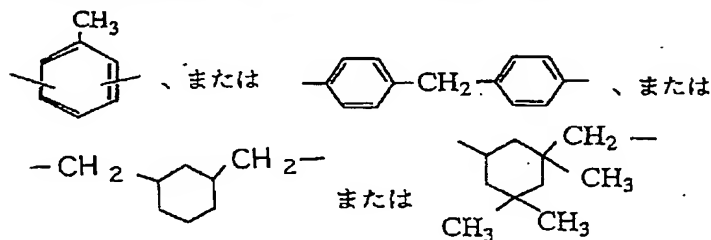
【0016】これらの化合物のフルオロ(メタ)アクリレートに対する量は、通常0~94.99重量部、好ましくは20~80重量部である。

【0017】

【化6】



式中Xは水素又はメチル基、Rは $(-\text{CH}_2-)_4-$ 、または $(-\text{CH}_2-)_6-$ 、



等で表されるアルキル基、アリール基、または環状アルキル基

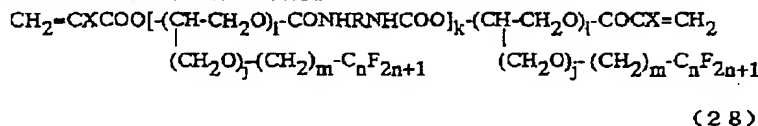
lは0又は1、mは1又は2、nは6～12の整数をあらわす。]

【0018】プラスチックラッド光ファイバのクラッド材として使用される樹脂組成物は、光ファイバの製造時に、コアガラス上へ均一に、しかも薄肉に塗布することが求められる。このため、その粘度が100～1000cps、特に500～5000cpsであることが好ましい。上記のフルオロ(メタ)アクリレート化合物は、好ましい粘度に比べて低粘度であるため、樹脂組成物に増粘剤を含有させても良い。樹脂組成物の硬化後の

屈折率が1.390以下であることを満たすためには、増粘剤についてもフッ素原子を含むことが望ましい。このような化合物として、以下の一般式(27)(28)で表されるウレタンジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0019】

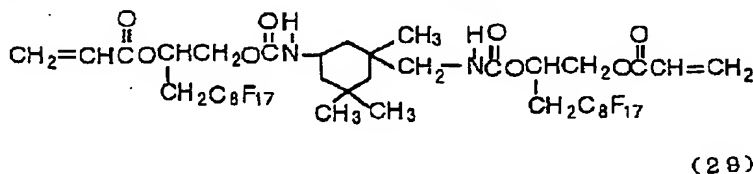
【化7】



[式中Xは水素又はメチル基、Rはアルキル基、アリール基、又は環状アルキル基。jは0又は1、kは1～10の整数、lは2～10の整数、mは1又は2、nは6～12の整数をあらわす。]

【0020】

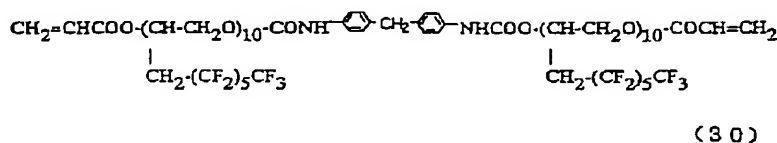
【化8】



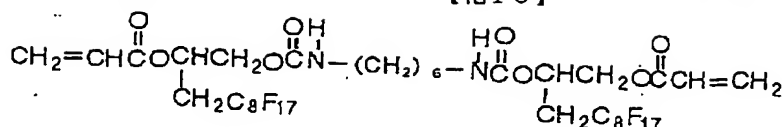
【0021】具体的には、以下のものが挙げられる。

【化9】

【0022】



【0023】



【化10】

(31)

【0024】などが挙げられる。なお、本発明において言うウレタンジ(メタ)アクリレート、フルオロジ(メタ)アクリレートは、ウレタンジアクリレート、ウレタンジメタアクリレート、フルオロジアクリレート、フルオロジメタアクリレートを包含する。

【0025】増粘剤の量は、増粘剤を含有させる前の樹脂組成物自身の粘度により、任意に決定できるが、樹脂全体を100重量部とした場合、通常5~99.99重量部、好ましくは30~70の範囲で調整することができる。

【0026】本願発明において用いられる電離放射線硬化性組成物に含まれるカップリング剤は、コアガラスとの密着性向上のために含まれる。カップリング剤の例として、ジメチルエトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ジメチルメトキシビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(N-アリル-N-メタクロイル)アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。カップリング剤の量は、カップリング剤の種類、電離放射線の種類、求められる密着性の程度等によって適宜決定されるが、樹脂組成物100重量部に対して、通常0.01~10重量部である。

【0027】本発明に係る電離放射線硬化性組成物の硬化方法は、光ファイバの生産性の点から紫外線、電子線などの電離放射線により硬化するもので、当該組成物には光重合開始剤を含む。光重合開始剤は、電離放射線照射によって容易にラジカルを発生する化合物で、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンなどがある。特に、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルア

セトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンが好ましい。光重合開始剤の量は、その種類に応じ適宜決定されるが、通常は樹脂組成物100重量部に対して0.01~10重量部である。

【0028】本願発明において電離放射線は、紫外線、電子線などの放射線を言い、その照射量は硬化性組成物の成分、例えば、重合化合物、光重合開始剤などの種類や量に応じて適宜決めることができる。

【0029】

【実施例】表1に示す配合の樹脂組成物を作製し、この組成物の0.2mm厚さの紫外線硬化したシートを作製して屈折率およびヤング率を測定した。フッ素含有量は配合量から求めた計算値である。表1において、ウレタンジアクリレートは式(31)の化合物、フルオロアクリル基を有するアクリレートは式(9)の化合物、フルオロジアクリレートは式(19)の化合物である。

【0030】実施例1

石英ガラスロッドを外径200 μm に線引きしたファイバとした直後に、表1に示す組成物Aをファイバ上に塗布し、紫外線硬化させて、外径250 μm のプラスチッククラッド光ファイバを得た。得られた光ファイバの特性は表2に示す通りであった。

【0031】実施例2

表1に示す組成物Dを用いた以外は、実施例1と同様のプラスチッククラッド光ファイバを得た。そのファイバ特性を表2に示す。

【0032】比較例1

表1に示す組成物Bを用いた以外は、実施例1と同様のプラスチッククラッド光ファイバを得た。そのファイバ特性を表2に示す。

【0033】比較例2

表1に示す組成物Cを用いた以外は、実施例1と同様のプラスチッククラッド光ファイバを得た。そのファイバ特性は表2に示す。

【0034】

【表1】

		樹脂 A	樹脂 B	樹脂 C	樹脂 D
組成	式(31)のクレタジ'アクリレート	45	55	35	60
	式(9)のフルオロアルキル基を有するアクリレート	50	40	60	40
	式(20)のフッ素原子を含むジ'アクリレート	5	5	5	0
	1-ヒ'ロキシクロヘキシルフェニルエーテル	1	1	1	1
	3-メタロキシ'ロヒ'ロキシラン	1	1	1	1
フッ素含有量 [%]		64.66	63.38	65.93	64.71
屈折率 (nd23)		1.389	1.391	1.362	1.388
ヤング率 [kg/mm ²]		10	15	8	26

【0035】

【表2】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2
光ファイバ'の構造	樹脂 A をクラッド'に使用した光ファイバ'	樹脂 B をクラッド'に使用した光ファイバ'	樹脂 C をクラッド'に使用した光ファイバ'	樹脂 D をクラッド'に使用した光ファイバ'
NA	0.445	0.439	0.522	0.448
圧着式コネクタの適用	ファイバ変形なし	ファイバ変形なし	ファイバ変形あり	ファイバ変形なし
1000m 伝送損失 (dB)	5	8	5	5

【0036】

【発明の効果】本発明のプラスチック光ファイバは、クラッドとして電離放射線硬化性組成物の硬化物を用いたものであり、伸びが大きくかつ低屈折率であるので、しかも特定のヤング率を備えたものであるから、従来に比

べNAが大きいのので光源から効率よく光を取り込むことができる。したがって、同一光源素子を使用した場合、本発明の光ファイバは従来に比べてより長距離の伝送を行うことができるので、光通信システム用およびライトガイド用光ファイバとして有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 野中 毅
大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号
住友電気工業株式会社大阪製作所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.